

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087439 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C30B 13/00, 11/00, 13/24, 29/52

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00952

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2003 (21.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 662.5 15. April 2002 (15.04.2002) DE
102 43 558.8 19. September 2002 (19.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESellschaft [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Thomas [DE/DE]; Jagcrstrasse 25D, 16341 Zepemick (DE).
BOSTANJOGLO, Georg [DE/DB]; Odenwaldstrasse 17, 12161 Berlin (DE). COX, Nigel-Philipp [GB/DE]; Gipsstrasse 23B, 10119 Berlin (DE). WILKENHÖNER, Rolf [DE/DE]; Kaiserin-Aug.-Allee 86b, 10589 Berlin (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESellschaft; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

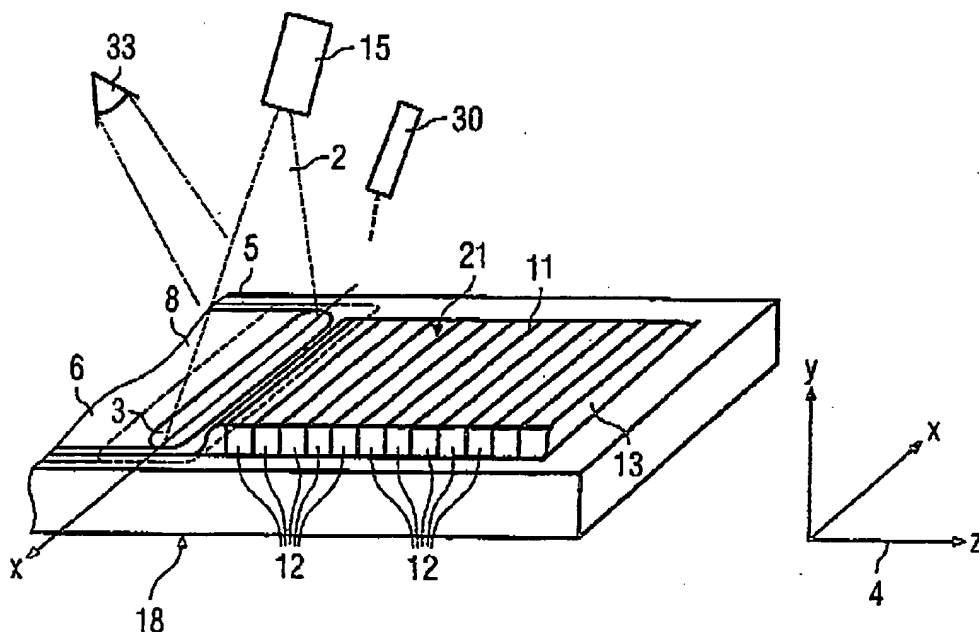
(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BR, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FOR PRODUCING MONO-CRYSTALLINE STRUCTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON EINKRISTALLINEN STRUKTUREN



(57) Abstract: In order to obtain epitaxial growth according to state of the art, a plurality of strips often need to be regularly produced on a plane in order to form a repairing area. This leads to an overlapping and incorrect orientation of crystalline structures. According to the inventive method, the strip is wide enough to prevent an overlapping since the width of the contour is adapted to the area which is to be repaired.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/087439 A1

WO 03/087439 A1**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CN, JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Beim epitaktischen Wachsen nach dem Stand der Technik müssen oft in einer Ebene mehrere Bahnen erzeugt werden, um einen zu reparierenden Bereich wiederherzustellen. Dies führt zu einem Überlapp und Fehlorientierung von kristallinen Strukturen. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ist die Bahn so breit, dass es zu keinem Überlapp kommt, da die Breite der Kontur des zu reparierenden Bereichs angepasst ist.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

1

Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von gerichtet erstarrten und einkristallinen Strukturen, insbesondere aus Superlegierungen nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 1.

10

Metallische Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile von Maschinen verwendet, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind. Beispielsweise werden

15 Schaufeln von Gasturbinen, insbesondere auch von Rotoren für Flugzeug-Triebwerke, aber auch solche für stationäre Gasturbinen, aus Einkristallen hergestellt.

- Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es
- 20 handelt sich dabei um Giessverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

- Es ist beispielsweise ein spezielles Giessverfahren zum Herstellen derartiger Werkstücke bekannt, bei dem die in einer
- 25 keramischen Form befindliche flüssige Legierung in einem gerichteten Temperaturfeld, z.B. eines Bridgemanofens, eine Kristallorientierung erhält. Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (d.h. Körner, die über
- 30 die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall.

- In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen
- 35 (polykristallinen) Erstarrung meiden, da dieses ungerichtete Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbildet, welche die guten Eigenschaften des

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

2

gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Wenn in der vorliegenden Schrift von einkristalliner Struktur und einkristallinen Strukturen die Rede ist, so sind damit

- 5 sowohl Einkristalle, die keine Korngrenzen aufweisen, als auch Kristallstrukturen, die wohl Korngrenzen, die longitudinal verlaufen, aber keine Korngrenzen, die in transversaler Richtung verlaufen, aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet er-
- 10 starrten Gefügen (directionally solidified structures).

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch

15 Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen.

Als Legierungen beispielsweise für die erwähnten Einkristall-

20 Turbinenschaufeln, werden u.a. sog. Superlegierungen auf Nickel- (Ni), Kobalt- (Co) oder Eisenbasis (Fe) verwendet. Besonders Superlegierungen auf Nickelbasis haben hervorragende mechanische und chemische Hochtemperatureigenschaften.

- 25 Solche Bauteile nutzen sich im Einsatz ab und werden beschädigt, können aber wieder aufgearbeitet werden, indem man die betroffenen Bereiche falls nötig entfernt und neues Material in diesen Bereichen wieder aufträgt (bspw. epit-
- 30 taktisch). Dabei soll aber wieder die gleiche Kristallstruktur erreicht werden.

Ein solches Verfahren ist in der US-PS 6,024,792 und in der EP 0 892 090 A1 gezeigt.

Bei diesem Verfahren wird eine Schicht des aufzutragenden Materials quer zu Länge der zu behandelnden Oberfläche

- 35 jeweils in schmalen Bahnen, die der Bereich der zu behandelnden Oberfläche entsprechen, nebeneinander aufgetragen. Dadurch kommt es zur Überlappung oder Berührung

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

3

einzelner Schweissraupen (Bahnen, auf denen nebeneinander neues Material aufwächst), die wegen der geometrischen Verhältnisse zu nicht epitaktischem Aufwachsen mit ungenügender Kristallausrichtung führen.

5 In der Folge sind die mechanischen Eigenschaften mangelhaft.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, den oben genannten Nachteil zu überwinden.

10

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

15 Mit dem neuartigen Verfahren ist es möglich, auf der beispielsweise gerichtet erstarrten Struktur eines Substrats eine oder mehrere Schichten, bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit der gleichen gerichtet erstarrten Struktur wie das Substrat in einer Bahn aufzubauen. Es handelt sich um ein
20 epitaktisches Verfahren (epitaktisch nennt man das gleichorientierte Kristallwachstum auf einer kristallinen Unterlage), bei welchem die gerichtete kristalline Struktur des Substrates, von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird. Dabei muss durch eine entsprechende
25 Prozesskontrolle ein globulitisches Gefüge vermieden werden.

Die Erfindung schafft ein neuartiges Verfahren, mit dem es möglich ist, auf einem Substrat mit einkristalliner Struktur, bzw. einkristallinen Strukturen eine oder mehrere Schichten,
30 bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit einkristalliner Struktur aufzubauen. Es handelt sich dabei um ein epitaktisches Verfahren, bei welchem die kristalline Struktur des Substrates von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird.

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

4

Bisher gab es keine Möglichkeit, ein einkristallines Werkstück so zu reparieren bzw. zu rekonditionieren, dass das einkristalline Gefüge des Grundwerkstoffes auch in der rekonditionierten Stelle vorliegt, ohne dass dabei viele unerwünschte Kristallausrichtungen auftreten.

Mit dem neuen Verfahren ist es nun möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die optimale Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, bei z.B. einer einkristallinen Rotorscheufel Schicht um Schicht auf einer Bahn einkristallin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist. Das Überstreichen in Längsrichtung der zu behandelnden Oberfläche des Werkstücks erfolgt dabei jeweils in einem einzigen kontinuierlichen Zug, also ohne mäanderartige Querbewegungen zur Erzeugung schmaler, sich in Längsrichtung überlappender Einzelschweißraupen.

Das Verfahren für den Aufbau von Einkristallen aus dem gleichen Werkstoff, angenähert gleichen oder verschiedenen Werkstoffen wie das Substrat, ermöglicht beispielsweise den Neuaufbau bzw. die Ergänzung von Werkstücken, die einkristalline Strukturen aufweisen und die beschädigt sind oder abgenutzt sind. Beispielsweise gibt es heute Rotorscheufeln von Gasturbinen, die aus Einkristallen von sog. metallischen Superlegierungen bestehen und die mit dem Verfahren repariert werden können, wenn sie beschädigt sind.

Einkristalline Werkstücke können zwar aus der Schmelze durch sog. gerichtetes Erstarren (directionally solidified) hergestellt werden. Aber auch solche mit gerichtetem Erstarren hergestellte Teile nützen sich ab.

Mit dem neuen Verfahren ist es nun auch möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, bei z.B. einer einkristallinen Rotorscheufel Schicht um Schicht einkristal-

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

5

lin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist.

- 5 Als Energie- bzw. Wärmequelle für das Durchführen des Verfahrens sind Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen geeignet, also Energiequellen, mit denen es möglich ist, auf einer grossen Fläche, bzw. in einem grossen Volumen hohe Energiemengen einzubringen.

10

Der Strahl hoher Energie und Energiedichte wird auf die Oberfläche des Substrats gerichtet, so dass eine Oberflächenschicht des Substrats leicht anschmilzt. Dem Arbeitsbereich des Strahls wird das Material bspw. in Pulverform oder in Form eines Drahts zugeführt. Das zugeführte Material wird ebenfalls geschmolzen. Das Schmelzen dieses zugeführten Materials kann im Flüssigbad der geschmolzenen Oberflächenschicht oder schon auf dem Weg zum Flüssigbad erfolgen. Der Vorgang läuft vorzugsweise unter Schutzgas und/oder im Vakuum ab.

20

Wenn nun das Erstarren der Schmelze unter Bedingungen abläuft, die ausserhalb des globulitischen Bereichs, also im Bereich, in welchem das verwendete Material gerichtet erstarrt, liegt, erstarrt der Werkstoff in einkristalliner Form, wächst also als epitaktische Struktur auf dem Substrat. Bei Metallen spricht man von globulitischer Erstarrung, wenn die Schmelze nicht gerichtet kristallisiert. Es bilden sich dann beim Übergang von „gerichtet einkristallin“ auf „ungerichtet“ notwendigerweise eine oder mehrere Korngrenzen aus, welche die Vorteile des Einkristalls zunichte machen.

30

Die einkristalline Struktur wird in Form von dünnen Schichten, Platten oder komplexen Formen von etwa einem Millimeter oder einem Bruchteil eines Millimeters übereinander Schicht für Schicht aufgetragen.

35

Wenn das Substrat z.B. durch Blindspuren, d.h. ohne Materialzufuhr, mit dem Laser oder induktiv auf eine

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

6

Vorwärmtemperatur im Bereich von 600°C bis 1100°C gebracht wird und diese Temperatur z.B. während dem Aufbau aufrecht erhalten wird, werden die Spannungen im Substrat und im aufgebauten Einkristall, aber auch zwischen dem Substrat und der epitaktisch darauf aufgebauten kristallinen Struktur verringert, was zum Verhindern von Rekristallisation und Kriechen in der Kristallstruktur beiträgt.

- Entspannungsglühen von Substrat und neu aufgebauter Einkristallschicht während etwa einer Stunde bei einer Temperatur im Bereich von etwa 1000°C bis 1250°C, für CMSX-4 bei ca. 1150°C und nachfolgendem langsamen Abkühlen reduziert innere Spannungen, welche zur Zerstörung der einkristallinen Strukturen durch Rekristallisation und Kriechen führen könnten.
- Das Spannungsarmglühen könnte aber auch gleich nach dem Aufbringen der epitaktischen Schicht mit einer HF-Einrichtung erfolgen.

- Das sogenannte GV-Diagramm ist für verschiedene Metalle und metallische Legierungen unterschiedlich und kann für jede Legierung berechnet oder experimentell bestimmt werden. Die Kurve L trennt im GV-Diagramm den Bereich der beiden Parameter Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient, in welchem die Legierung globulitisch erstarrt, von jenem in welchem die Legierung zu einem dendritisch gerichteten Gefüge erstarrt. Eine Beschreibung und Erklärung des GV-Diagramms findet sich z.B. in Material Science Engineering Band 65 1984, in der Publikation J. D. Hunt über "Columnar to Equiaxial Transition".

30

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

7

Ausführungsbeispiele sind in den Figuren gezeigt.

Figur 1 zeigt eine Intensitätsverteilung in Querschnitten eines Brennfleckes, der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird,

Figur 2 einen Brennfleck auf einem Bauteil, bei dem das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wird,

Figur 3 einen Strahlfleck und den Brennfleck,

Figur 4 eine Intensitätsverteilung in einem Querschnitt eines Brennfleckes, der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, und

Figur 5 ein Verfahrensablauf nach dem Stand der Technik.

Figur 1 zeigt die Intensitätsverteilung des Strahles 2 (Fig. 2) einer Energiequelle in einem Brennfleck 3 in einer Ebene, wobei dieser nicht kreisförmig ist, sondern in x- und y-Richtung verschieden breit ausgebildet ist. Die x-Richtung wird im folgenden als Breite bezeichnet. Die z-Richtung entspricht einer Vorschubrichtung 4 (Fig. 2). Die Ebene (x-z-Ebene) entspricht der zu behandelnden Oberfläche 21 eines Bauteils 6 (Fig. 2).

In x-Richtung weist der Strahl 2 bspw. ein nahezu rechteckförmiges Profil der Intensitätsverteilung auf. An den Profilenden 5 des Strahles in x-Richtung ist beispielsweise ein gekrümmter Übergang vorhanden, der bspw. technisch bedingt ist. In x-Richtung kann auch nahezu rechteckiges Profil vorhanden sein.

In y-Richtung weist die Intensitätsverteilung des Brennfleckes 3 bspw. eine im wesentlichen umgekehrt parabelförmige Form auf, die bspw. auch technisch bedingt ist. In y-Richtung kann auch nahezu rechteckiges Profil vorhanden sein.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

8

Figur 2 zeigt den Brennfleck 3, der durch einen Energieeintrag mittels des Strahls 2 der Energiequelle 15 auf dem Bauteil 6 erzeugt wird.

Das Bauteil 6 weist ein Substrat 18 auf.

- 5 Das Substrat 18 hat bspw. ein gerichtet erstarrtes Gefüge. Der Brennfleck 3 wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit in Vorschubrichtung 4 (z-Richtung) auf einer Bahn 5 (Bereich, auf dem Material 13 aufgebracht ist / wird, durch eine Linie angedeutet) über das Bauteil 6 geführt.

10

Über eine Materialzuführung 30 wird Material 13 bspw. in Form von Pulver zugeführt. Es können auch mehrere Materialzuführungen 30 verwendet werden.

Die Materialzuführung 30 kann die Zufuhr von Material 13

- 15 zeitlich und örtlich sowie in ihrer Zusammensetzung variieren.

Das Substrat 18 wird an einer zu behandelnden Oberfläche 21 des Bauteils 6 bspw. mit auf- und umgeschmolzen.

- 20 Diesem flüssigen, geschmolzenen Bad wird Material 13 z.B. als Draht, Blech oder Pulver zugeführt.

Das zugeführte Material 13, das eine mono- oder polykristalline Struktur haben kann, wird in das aufgeschmolzenen Grundmaterial in die Umschmelzzone

- 25 eingebracht und vollständig geschmolzen.

Dieses zugeführte Material 13, also z.B. das geschmolzene Pulver, kann dann zu einer Schicht in Form eines Einkristalls oder eines einkristallinen Gefüges mit einkristallinen Dendriten, d.h. zu einem dendritischen Einkristall erstarren.

- 30 Es kann aber auch schon vor dem Aufschmelzen Material 13 auf der Oberfläche 21 vorhanden sein, das dann mit einem Teil der Oberfläche 21 des Substrats 18 aufgeschmolzen wird.

Es gibt daher Bereiche 8 des Bauteils 6, die mittels des er-

- 35 findungsgemäßen Verfahrens schon bearbeitet wurden.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

9

In Vorschubrichtung 4 des Laserstrahls 2 gibt es noch Bereiche 11, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens noch hergestellt werden müssen.

- 5 In diesem Bereich 11 ist Material 13 aufgebracht oder wird hinzugefügt, das aufgeschmolzen wird und entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erstarrt. Das zugeführte Material 13, das eine mono- oder polykristalline Struktur haben kann, wird in den Bereich des Brennflecks 3 gebracht und vollständig aufgeschmolzen.
- 10 Ebenso wird dabei die Oberfläche 21 des Bauteils 6 erwärmt, auf dem das Material 13 aufgeschmolzen wird.

- 15 Der Brennfleck 3 mit seiner etwa bspw. rechteckförmigen Querschnittfläche wird in Vorschubrichtung 4 über das Material 13 geführt.

- Die Breite (x-Richtung) des Brennflecks 3 wird bspw. der Breite des Bereiches angepasst, der mit Material aufgefüllt werden soll und ist in etwa so breit wie die Ausdehnung des auffüllenden Materials 13 in x-Richtung, so dass in einer
- 20 einzigen kontinuierlichen Vorschubbewegung eine vollständige Überstreichung der zu behandelnden Oberfläche 21 zur Auftragung einer zusammenhängenden Schicht aus dem Material 13 erfolgt.

- 25 Der Brennfleck 3 und damit auch der aufgeschmolzene Bereich können ebenso linienförmig (d.h. gemessen an der Längsausdehnung sehr schmal) oder elliptisch ausgebildet sein.

- 30 Solche Brennflecke 3 lassen sich z. B. von Slab-Lasern erhalten.

- Weitere Möglichkeiten der Erzeugung dieser geeigneten Brennfleckgeometrie sind gegeben durch Anordnung von Lichtleitfasern (fiber arrays), geeignete Strahltransformationsoptiken, Diodenstapel und evtl. kompaktierende beispielsweise trichterförmig ausgeprägte Optiken.
- 35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

10

In den seitlichen Randbereichen 5 des Strahlquerschnitts wird kein Material 13 eingebracht.

- Je breiter der zentrale Bereich des rechteckigen Brennflecks 3 ist, desto breiter wird die von dem aufgetragenen Material 13 gebildete Raupe.

Durch geeignete Maßnahmen kann die Breite variiert werden. Dies geschieht bspw. durch eine entsprechende Optik des Lasers 15.

- 10 Das Material 13 wird bspw. pulverförmig in Linien 12 längs der x-Richtung aufgetragen. Alle Linien 12 bilden die Raupe, also eine neue zu bildende Schicht auf dem Substrat 18.

- 15 Nach dem Stand der Technik wird der Strahl 2 in x-Richtung für jede Linie 12 mäanderförmig hin- und herbewegt und erst dann schrittweise in Vorschubrichtung 4 (z-Richtung) bewegt. Mit dem erfindungsgemässen kann die Mäanderförmige Hin- und Herbewegung entfallen. Das vereinfacht auch die Strahlführung
20 oder die Bewegung der Energiequelle 15 bzw. des Bauteils 6.

- Außerdem kann die Leitung so geregelt werden, dass die Leistungsdichte im zentralen Bereich des Brennflecks 3
25 konstant bleibt. So lassen sich Raupen während der Bewegung des Brennflecks 3 verschiedener oder variabler Breite generieren.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich breite
30 Schweisssraupen epitaktisch aufbringen. Durch Wiederholung des Verfahrens lassen sich schichtweise beliebig dicke Strukturen Raupe für Raupe aufbauen, ohne das durch seitliche, d.h. längs der x-Richtung, Überlappung die Materialeigenschaften herabgesetzt werden.

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

11

- Es ist zu beachten, dass das Wachsen einer monokristallinen Schicht voraussetzt, dass das zugeführte Material 13 vollständig aufgeschmolzen wird. Wenn dies nicht der Fall ist, bilden z.B. nicht vollständig geschmolzene Pulverkörner
- 5 Kristallisationskerne für Dendriten und Kristalle, welche das Zeinkristalline Wachstum der Struktur stören und zerstören.

- Beim Aufbau einer grösseren Struktur, bzw. eines grösseren Körpers mit dem epitaktischen Verfahren, bilden sich an der
- 10 Oberfläche der zuletzt hergestellten Schicht globulitische Bezirke. Diese "equiaxed grains" sind Keime, welche das gerichtete Wachstum der Kristalle stören oder unterbrechen.

- Beim Aufbau der nächsten, darrüberliegenden Schicht ist es
- 15 demnach von grosser Wichtigkeit, dass diese Globuliten vollständig aufgeschmolzen werden, so dass Dendriten, welche das monokristalline Gefüge zerstören würden verschwinden bzw. unter der Oberfläche gar nicht entstehen.

- 20 Andere Superlegierungen, mit denen sich nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung einkristalline Strukturen aufbauen lassen, sind beispielsweise IN 738LC, IN 939, IN 100, B 1914, CM 99, SRR 99, CM-247 LC, CMSX-2, CMSX-3, CMSX-6, Mar-M002

- 25 Das Verfahren bspw. mit einem Elektronenstrahl als Energiequelle wird im Vakuum durchgeführt. Auch mit einem Laser als Energiequelle könnte das Verfahren im Vakuum durchgeführt werden. Im Vakuum ist zwar kein Schutzgas erforderlich, dafür kann das Manipulieren von Energiequelle, Substrat und zuzu-
- 30 führendem Werkstoff Probleme bringen.

Eine Temperaturkontrolle kann über eine Optik 33 erfolgen, die bestimmt, wann die nächste epitaktische Schicht gebildet werden soll.

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00932

12

Figur 3 zeigt den bestrahlten Bereich 24, der von dem Energiestahl 2 bedeckt ist (gestrichelt umrandet).

Der Bereich 24 wird über die Oberfläche 21 gefahren.

- 5 Es gibt dann einen inneren Bereich (grau), der den gesamten erzeugten Brennfleck 3 zeigt, der durch Abfahren des Energiestrahls entstand und einen äusseren Bereich 27, der zwar vom Energiestahl 2 bestrahlt wurde, wo aber die Energie zu gering war, um einen Brennfleck 3 (Material geschmolzen) zu erzeugen.

- 10 An den kleineren Stirnseiten des Brennflecks 3 wird eine gleichmässige, konstante Energieverteilung erreicht. Dies ist bei den bisher üblichen kreisförmigen Brennflecken nicht der Fall. Der rechteckförmige Brennfleck 3 ist also der Kontur des
15 aufzuschmelzenden Bereichs angepasst.

Durch geeignete verstell- oder steuerbare Optiken kann der Strahlquerschnitt während der Bearbeitung auf Wunschbreite eingestellt werden.

- 20 Ebenso kann durch einen Rechner zeitgleich die Laser-Leistung angepasst werden.

- Eine bspw. weitere vorgeschaltete Optik kann die optimale Breite des aufzuschmelzenden Bereichs erfassen und in-situ an die Energiequelle 15 weiterleiten, d.h. es kann erfasst werden, wie breit der Brennfleck 3 sein muss.

- 25 Insbesondere lässt sich dadurch ein Überlapp von nebeneinander angeordneten Bereichen 8 vermeiden. Die Berührung eines bereits kristallin gewachsenen Bereichs mit einem aufgeschmolzenen Bereich kann zur Fehlorientierung führen.

- 30 Dies kann mit dem erfindungsgemässen Verfahren vermieden werden, indem der mit Material 13 aufzufüllende Bereich auf der Oberfläche 21 durch eine einzige Bewegung in z-Richtung aufgefüllt wird. In y-Richtung lässt sich das Verfahren mehrmals wiederholen; dabei erfolgt also ein schichtweises

- 35 Auftragen und Aufschmelzen.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

13

Ggf. ist auch ein Überlapp möglich, wenn die Linien 12 in x-Richtung wie beim Stand der Technik abgefahren werden. Jedoch wird durch den erfindungsgemässen Brennfleck 3 gegenüber dem

5 Stand der Technik an den kleineren Stirnseiten des Brennflecks 3 eine gleichmässige, konstante Energieverteilung in x-Richtung erreicht.

- 10 Der Laser mit seiner Laserwellenlänge wird so ausgewählt, dass das Werkstück die Energie des Laserstrahls stark absorbiert und/oder schwächer reflektiert. Dies ist z. B. der Fall bei Nd:YAG-Lasern mit einer Wellenlänge von $1,06\mu\text{m}$ und bei Hochleistungsdiodelnlasern ($0,81\mu\text{m}$; $0,94\mu\text{m}$).

15

Figur 4 zeigt eine weitere Intensitätsverteilung des Strahles (Brennfleck 3) in x-Richtung.

- 20 In x-Richtung weist der Brennfleck 3 an den Profilenden 5 eine Erhöhung 36 der Intensität des Energieeintrag der Energiequelle 15 gegenüber dem mittleren Bereich des Brennflecks 3 auf.
- So können Oberflächenspannungseffekte kompensiert werden.

25

Figur 5 zeigt den Verfahrensablauf nach dem Stand der Technik.

Bei dem Verfahren nach dem Stand der Technik wird eine

- 30 Schicht des aufzutragenden Materials quer zu Länge (in x-Richtung) der zu behandelnden Oberfläche (11) jeweils in schmalen Bahnen (12), die der Bereich der zu behandelnden Oberfläche entsprechen, nebeneinander aufgetragen.

Dadurch kommt es zur Überlappung oder Berührung einzelner

- 35 Schweisssraupen (Bahnen, auf denen nebeneinander neues Material aufwächst), die wegen der geometrischen Verhältnisse

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

14

zu nicht epitaktischem Aufwachsen mit ungenügender
Kristallausrichtung führen.

Der runde Laserstrahl 2 erzeugt einen runden Brennfleck 3.

Der Laserstrahl 2 bewegt sich also in x-Richtung immer wieder

5 hin und her und schrittweise in z-Richtung vorwärts.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

15

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen,
Teilen oder Werkstücken,
5 insbesondere aus metallischen Superlegierungen,
auf Substraten (18),
insbesondere mit einkristalliner Struktur oder
einkristallinen Strukturen durch epitaktisches Aufwachsen,
wobei durch einen Energieeintrag einer Energiequelle (15)
10 mittels eines Brennflecks (3) der Energiequelle (15) eine
zu behandelnde Oberfläche (11) des Bauteils (6)
aufgeschmolzen wird,
wobei dem geschmolzenen Bereich Material (13) zugeführt
wird, und
15 wobei das zugeführte Material (13) vollständig
aufgeschmolzen wird,
oder zugeführtes Material (13) mit der Oberfläche (11)
aufgeschmolzen wird,
wobei das aufgeschmolzene Material in die einkristalline
20 Struktur gebracht werden kann; und
wobei das aufgeschmolzene Material erstarren gelassen
wird,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
25
dass der Brennfleck (3) eine im wesentlichen
linienförmige, elliptische oder rechteckige Geometrie
aufweist.
- 30
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
der Energieeintrag durch einen Laser (15) erfolgt.
- 35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

16

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 der Energieeintrag durch Elektronenstrahlen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
der Brennfleck (3),
der durch den Energieeintrag erzeugt wird,
um einen aufgeschmolzenen Bereich mit im wesentlichen
15 linienförmiger, elliptischer oder rechteckiger Geometrie
zu erzeugen.

5. Verfahren nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet, dass
die Grösse des Brennflecks (3) während des Verfahrens
verändert wird.

25 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Brennfleck (3) Profilenden (5) aufweist, und
30 dass die Intensität des Energieeintrags an den Profilenden
(5) gegenüber dem mittleren Bereich des Brennflecks (3)
erhöht (36) wird.

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

17

7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Zufuhr von Material über zumindest eine
Materialzuführung (30) erfolgt, und
dass die Materialzufuhr zeitlich und örtlich variiert
wird.

10 8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Temperatur des Brennflecks (3) kontrolliert wird.

15

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass der Brennfleck (3) in einer Vorschubrichtung (4) über
das Substrat (18) bewegt wird,
dass das Substrat (18) einen Bereich aufweist,
dem Material (13) hinzugefügt wird, und
dass der Brennfleck (3) der Geometrie dieses Bereichs
derart angepasst ist,
25 dass quer zur Vorschubrichtung (4) eine Breite des
Brennflecks (3) der Breite dieses Bereichs angepasst ist.

30

35

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

18

10. Verfahren nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet,

5 dass der Brennfleck (3) in einer Vorschubrichtung (4) über das Substrat (18) bewegt wird,

dass die Vorschubrichtung (4) in Richtung der Längsausdehnung der zu behandelnden Oberfläche (11) liegt, und dass die Energiequelle (15) einen Brennfleck (3) erzeugt,

10 dessen Abmessung quer zur Vorschubrichtung (4) der gesamten Breite der zu behandelnden Oberfläche (11) entspricht und

15 in einer einzigen kontinuierlichen Vorschubbewegung eine vollständige Überstreichung der zu behandelnden Oberfläche (11) zur Auftragung einer zusammenhängenden Schicht aus dem Material (13) erfolgt.

WO 03/087439

PCT/DE03/00952

2/3

FIG 3

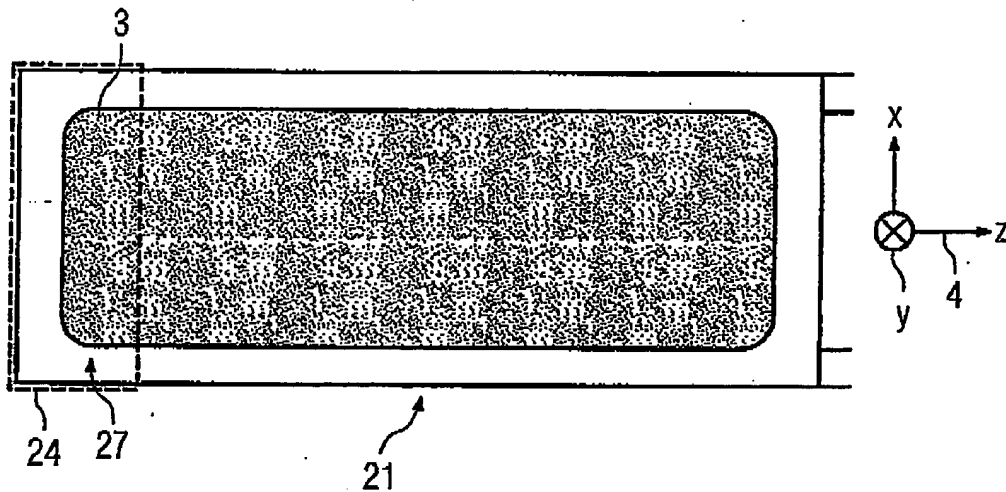
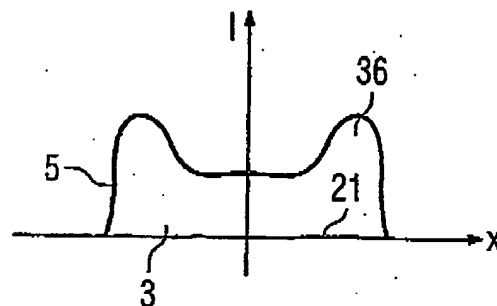


FIG 4

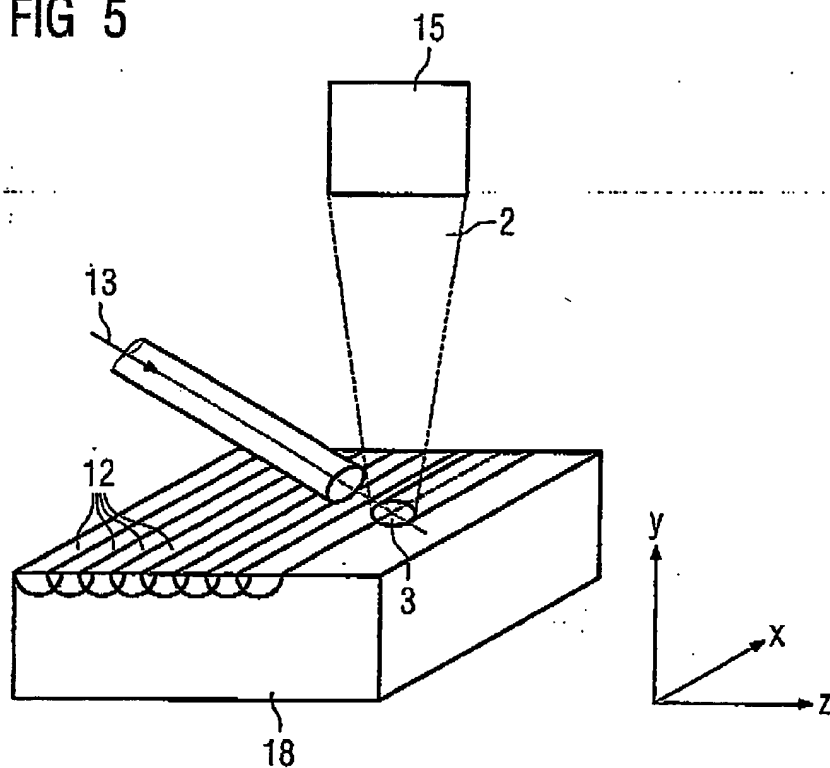


WO 03/087439

PCT/DE03/00952

3/3

FIG 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/00952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C30B13/00 C30B11/00 C30B13/24 C30B29/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) cited in the application the whole document	1-3,7,8
A	US 4 707 217 A (AKLUFU MONTI E) 17 November 1987 (1987-11-17) the whole document	1,2,4
A	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3 January 2001 (2001-01-03)	
A	US 6 103 402 A (CARRAWAY DOROTHEA NADETTE ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15)	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2003

Date of mailing of the international search report

26/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5516 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 37 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/00952

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YANG S ET AL: "EFFECTS OF CRYSTAL ORIENTATION ON MICROSTRUCTURE OF MOLTEN POOL IN LASER RAPIDLY SOLIDIFIED DD2 SINGLE CRYSTAL" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 21, no. 1, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 1-6, XP001081518 ISSN: 0261-8028	
A	EP 0 740 977 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 6 November 1996 (1996-11-06)	
A	EP 0 861 927 A (SULZER INNOTECH AG) 2 September 1998 (1998-09-02)	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/00952

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6024792	A	15-02-2000	EP 0861927 A1	02-09-1998
			CA 2230323 A1	24-08-1998
			EP 0892090 A1	20-01-1999
US 4707217	A	17-11-1987	NONE	
EP 1065026	A	03-01-2001	EP 1065026 A1	03-01-2001
			US 6405435 B1	18-06-2002
US 6103402	A	15-08-2000	US 5900170 A	04-05-1999
			DE 69617087 D1	03-01-2002
			DE 69617087 T2	18-04-2002
			EP 0740977 A1	06-11-1996
			JP 9118592 A	06-05-1997
EP 0740977	A	06-11-1996	US 5900170 A	04-05-1999
			DE 69617087 D1	03-01-2002
			DE 69617087 T2	18-04-2002
			EP 0740977 A1	06-11-1996
			JP 9118592 A	06-05-1997
			US 6103402 A	15-08-2000
EP 0861927	A	02-09-1998	EP 0861927 A1	02-09-1998
			CA 2230323 A1	24-08-1998
			EP 0892090 A1	20-01-1999
			US 6024792 A	15-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/00952

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C30B13/00 C30B11/00 C30B13/24 C30B29/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3,7,8
A	US 4 707 217 A (AKLUFU MONTI E) 17. November 1987 (1987-11-17) das ganze Dokument	1,2,4
A	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3. Januar 2001 (2001-01-03)	
A	US 6 103 402 A (CARRAWAY DOROTHEA NADETTE ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15)	
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bauart, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2003

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cook, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/00952

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YANG S ET AL: "EFFECTS OF CRYSTAL ORIENTATION ON MICROSTRUCTURE OF MOLTEN POOL IN LASER RAPIDLY SOLIDIFIED DD2 SINGLE CRYSTAL" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, Bd. 21, Nr. 1, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 1-6, XP001081518 ISSN: 0261-8028	
A	EP 0 740 977 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 6. November 1996 (1996-11-06)	
A	EP 0 861 927 A (SULZER INNOTEC AG) 2. September 1998 (1998-09-02)	

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/00952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6024792 A	15-02-2000	EP 0861927 A1 CA 2230323 A1 EP 0892090 A1	02-09-1998 24-08-1998 20-01-1999
US 4707217 A	17-11-1987	KEINE	
EP 1065026 A	03-01-2001	EP 1065026 A1 US 6405435 B1	03-01-2001 18-06-2002
US 6103402 A	15-08-2000	US 5900170 A DE 69617087 D1 DE 69617087 T2 EP 0740977 A1 JP 9118592 A	04-05-1999 03-01-2002 18-04-2002 06-11-1996 06-05-1997
EP 0740977 A	06-11-1996	US 5900170 A DE 69617087 D1 DE 69617087 T2 EP 0740977 A1 JP 9118592 A US 6103402 A	04-05-1999 03-01-2002 18-04-2002 06-11-1996 06-05-1997 15-08-2000
EP 0861927 A	02-09-1998	EP 0861927 A1 CA 2230323 A1 EP 0892090 A1 US 6024792 A	02-09-1998 24-08-1998 20-01-1999 15-02-2000